

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-265837

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 2 F 1/09

識別記号
5 0 1

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-252333

(22)出願日 平成4年(1992)9月22日

(71)出願人 000188951

松本油脂製菓株式会社
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号

(72)発明者 武富 荒

神奈川県横浜市緑区鴨居4丁目76番地2号
コーポ柳下405

(72)発明者 尾崎 義治

千葉県浦安市日の出5丁目10番地502号

(72)発明者 川崎 兼司

東京都武蔵野市吉祥寺北町2丁目8番地12
号矢島メゾネットB

(74)代理人 弁理士 岡田 光由 (外1名)

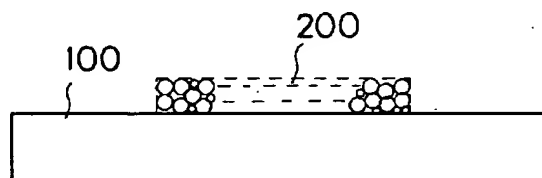
(54)【発明の名称】 磁性超微粒子膜機能素子とその製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、基板上に磁性超微粒子膜を形成する磁性超微粒子膜機能素子と、それを製造するための磁性超微粒子膜機能素子の製造方法に関する。

【構成】アルコキシド法を用いて、 $5Fe(OH)_3 \cdot 3Y(OH)_3$ の超微粒子や、 $[5Fe(OH)_3]\{(3-x-y)Y(OH)_3\}[xM(OH)_3][yN(OH)_3]$ の超微粒子を生成し、これを有機溶媒に安定に分散させ、このコロイド溶液を基板に塗布してから、基板を仮焼することで、強磁性を示す結晶YIG超微粒子(結晶YIG化合物超微粒子)の膜を基板に形成することで、磁性薄膜機能素子又は磁性厚膜機能素子として動作する磁性超微粒子膜機能素子を実現する。

本発明の磁性超微粒子膜機能素子の説明図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明又は不透明の基板上に、強磁性を示す超微粒子膜が形成されることを、特徴とする磁性超微粒子膜機能素子。

【請求項2】 透明又は不透明の基板上に、YIG ($\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$) の超微粒子膜、あるいは、YIG に Bi や Gd や In や希土類元素の1つ又は複数を添加することで構成されるYIG化合物の超微粒子膜が形成されることを、

特徴とする磁性超微粒子膜機能素子。

【請求項3】 請求項2記載の磁性超微粒子膜機能素子を製造するための磁性超微粒子膜機能素子の製造方法であって、

YIG の磁性超微粒子膜機能素子を製造する場合には、鉄アルコキシドとイットリウムアルコキシドとを化学量論的に混合し、一方、YIG 化合物の磁性超微粒子膜機能素子を製造する場合には、鉄アルコキシドとイットリウムアルコキシドと添加物アルコキシドとを化学量論的に混合する第1の処理過程と、

第1の処理過程で生成された混合液を加水分解することで、YIG の磁性超微粒子膜機能素子を製造する場合には、鉄水酸化物とイットリウム水酸化物との混合超微粒子の2次粒子、一方、YIG 化合物の磁性超微粒子膜機能素子を製造する場合には、鉄水酸化物とイットリウム水酸化物と添加物水酸化物との混合超微粒子の2次粒子を生成する第2の処理過程と、

第2の処理過程で生成された2次粒子を抽出する第3の処理過程と、

第3の処理過程で抽出された2次粒子を溶媒と界面活性剤との混合液に分散させつつ粉碎することで、該溶媒に上記混合超微粒子の1次粒子の分散されたコロイド溶液を生成する第4の処理過程と、

第4の処理過程で生成されたコロイド溶液を基板に塗布する第5の処理過程と、

第5の処理過程で処理された基板を仮焼する第6の処理過程とを備えることを、

特徴とする磁性超微粒子膜機能素子の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の磁性超微粒子膜機能素子の製造方法において、

第2の処理過程で、混合液を加熱しつつ水蒸気を加えて加水分解を実行していくよう処理することを、

特徴とする磁性超微粒子膜機能素子の製造方法。

【請求項5】 請求項3又は4記載の磁性超微粒子膜機能素子の製造方法において、

第6の処理過程で、690 度Cから800 度Cの間の温度で仮焼を実行していくよう処理することを、

特徴とする磁性超微粒子膜機能素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、基板上に磁性超微粒子

膜を形成する磁性超微粒子膜機能素子と、それを製造するための磁性超微粒子膜機能素子の製造方法に関する。

【0002】 基板上に磁性薄膜を形成する磁性薄膜機能素子がある。この磁性薄膜機能素子は、光アイソレータや磁気センサ等に広く利用されている。これから、この磁性薄膜機能素子を簡単な方法により製造する必要性が叫ばれているのである。

【0003】

【従来の技術】 強磁性を示す物質として、YIG ($\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$) と呼ばれる鉄ガーネット化合物がある。

【0004】 従来、基板上にこのYIG の磁性薄膜を形成する場合には、YIG 結晶を薄く切って薄膜にして基板に張りつけるという方法を採用している。すなわち、イットリウム原料と鉄原料を、イットリウムと鉄のモル比が3:5になるように混合して1500度C以上の高温で溶かし、この中にYIG の種結晶を入れて、ゆっくりと冷却することでYIG の結晶を成長させて得る。そして、このYIG 結晶を薄く切って薄膜にして基板に張りつけることで、磁性薄膜機能素子を生成していたのである。

【0005】 また、他の従来技術としては、スパッタリング装置を使って、ガドリウム・ガリウム・ガーネット基板上に、YIG 構成元素 (鉄イオン/イットリウムイオン) をスパッタリングで付着させてYIG 薄膜結晶を成長させるという方法を探ることもある。

【0006】

【従来の技術】 しかしながら、前者の従来技術に従っていると、一度YIG 結晶を生成して、これをスライスしていくという方法を探ることから、手間がかかるという問題点があるとともに、薄膜の厚さをあまり薄くできないという問題点がある。

【0007】 また、後者の従来技術に従っていると、高価なスパッタリング装置を要求されるという問題点があるとともに、基板の種類が限定されてしまうという問題点がある。

【0008】 本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、基板上に磁性超微粒子膜を形成することで磁性薄膜機能素子をなす新たな磁性超微粒子膜機能素子と、その磁性超微粒子膜機能素子の製造方法の提供を目的とする。

【0009】

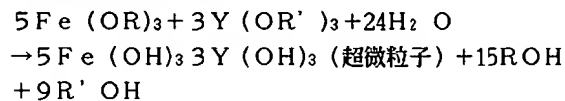
【課題を解決するための手段】 基板上に磁性超微粒子膜を形成する磁性超微粒子膜機能素子を実現するために、本発明の磁性超微粒子膜機能素子の製造方法では、第1の処理過程で、YIG ($\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$) の磁性超微粒子膜機能素子を製造するときには、第二鉄のアルコキシド $\text{Fe}(\text{OR})_3$ 溶液とイットリウムのアルコキシド $\text{Y}(\text{OR}')_3$ 溶液とを、FeとYのモル比が5:3になるように化学量論的に混合する。一方、Bi, Gd, In や希土類元素を添加するYIG 化合物 ($\text{Fe}_5\text{Y}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ や $\text{Fe}_5\text{Y}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_{12}$ 等、但し、M, N

3

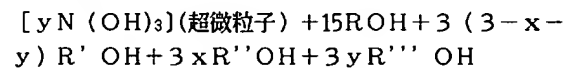
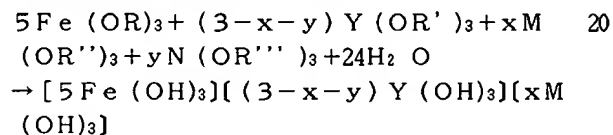
は添加物)の磁性超微粒子膜機能素子を製造するときには、これに加えて、添加物のアルコキシド溶液を化学量論的に混合する。ここでR、R'はエチル基、ブチル基などのアルキル基を表す。

【0010】次に、第2の処理過程で、第1の処理過程で生成した混合液に水を加えて加水分解することで、アモルファス状態にある鉄水酸化物とイットリウム水酸化物との混合超微粒子の2次粒子(図2に示すように、本来の1次粒子の複数個が分子間力で凝集したもの)、あるいは、アモルファス状態にある鉄水酸化物とイットリウム水酸化物と添加物水酸化物との混合超微粒子の2次粒子を生成する。

【0011】すなわち、YIGの磁性超微粒子膜機能素子を製造するときには、



一方、例えば、 $\text{Fe}_{50}\text{Y}_{30-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_{12}$ の磁性超微粒子膜機能素子を製造するときは、



但し、R'', R'''はアルキル基というように、第1の処理過程で生成した混合液に水を加えて加水分解を起こすことで、アモルファス状態にある水酸化物の混合超微粒子の2次粒子を作るのである。

【0012】この第2の処理過程では、単に水を加えて加水分解を実行するよりも、第1の処理過程で生成した混合液を沸騰状態に加熱して激しく攪拌しつつ、水蒸気を注入していくことで加水分解を行うように処理すると、より小さな粒径の1次粒子を持つ混合超微粒子を得ることができることが本発明者により確認された。

【0013】続いて、第3の処理過程で、第2の処理過程で生成した加水分解物を遠心分離等で抽出することで、第2の処理過程で生成した混合超微粒子の2次粒子を抽出する。

【0014】続いて、第4の処理過程で、第3の処理過程で抽出された混合超微粒子の2次粒子を、有機溶媒/界面活性剤の混合液に注入し、ボールミルやサンドミル等を用いて1次粒子へと粉砕することでコロイド溶液を生成する。このようにして生成される1次粒子の表面には、界面活性剤分子が付着することで有機溶媒中で安定に分散することとなる。なお、このとき、公知のカラファラの方法を使って、界面活性剤分子を1次粒子表面に完全に付着させていくことが好ましい。

【0015】続いて、第5の処理過程で、第4の処理過程で生成されたコロイド溶液を基板に塗布する。この塗

4

布方法は刷毛等を用いて塗布するとか、スピナーを用いて塗布するといったように、様々な方法に従うことが可能である。

【0016】続いて、第6の処理過程で、第5の処理過程でコロイド溶液の塗布された基板を仮焼することで、強磁性を示すYIG/YIG化合物の磁性超微粒子膜機能素子を製造する。すなわち、YIGの磁性超微粒子膜機能素子を製造するするときには、第5の処理過程で塗布された基板上の $5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Y}(\text{OH})_3$ を仮焼することで、強磁性を示すYIG超微粒子膜を基板上に形成し、一方、例えば、 $\text{Fe}_{50}\text{Y}_{30-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_{12}$ の磁性超微粒子膜機能素子を製造するするときには、第5の処理過程で塗布された基板上の $[5\text{Fe}(\text{OH})_3][(3-x-y)\text{Y}(\text{OH})_3][x\text{M}(\text{OH})_3][y\text{N}(\text{OH})_3]$ を仮焼することで、強磁性を示すそのYIG化合物超微粒子膜を基板上に形成するのである。

【0017】通常のバルクの酸化鉄と酸化イットリウムとを、化学量論的にモル比が鉄とイットリウムで5:3となるように混合し、乳鉢で粉末にして仮焼しても1000度C以上でないとYIGは生成されない。しかるに、第5の処理過程で基板上に塗布されたコロイド溶液を仮焼する場合には、仮焼対象の粒子の粒径が非常に小さいことから、これより低い温度での仮焼でも十分可能であることが推測される。実際、本発明者らが検討した所によると、690度Cから800度Cの間の温度の仮焼でも強磁性を示すYIG超微粒子膜が生成されることが判明した。

【0018】

【作用】本発明に係る磁性超微粒子膜機能素子の製造方法により、図1に示すように、透明又は不透明の基板100上に、YIG又はYIG化合物の膜により構成される磁性超微粒子膜200が形成されることになる。

【0019】このように、本発明に従うことで、簡単な方法により、高価な装置を用いることなく、しかも、基板100の種類に制限が課されることなく、磁性薄膜機能素子又は磁性厚膜機能素子として動作する磁性超微粒子膜機能素子を実現することができるのである。

【0020】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を詳細に説明する。上述したように、本発明では、鉄アルコキシド溶液とイットリウムアルコキシド溶液との混合液を加水分解することで、アモルファス状態にある $5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Y}(\text{OH})_3$ (以下、アモルファス水酸化物と称することがある)をコロイド粒子とするコロイド溶液を生成し、それを基板に塗布して仮焼していくことで、新たな磁性薄膜機能素子/磁性厚膜機能素子となる磁性超微粒子膜機能素子を実現するものである。

【0021】次に、鉄アルコキシド溶液として鉄エトキシド溶液 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 、イットリウムアルコキシド溶液としてイットリウムブトキシド溶液 $\text{Y}(\text{OBu})_3$ を用

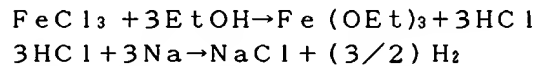
5

いる実施例に従って、本発明に係る磁性超微粒子膜機能素子の製造方法をその製造過程順(①~⑨)に詳細に説明する。ここで、Etは“CH₃CH₂-”を表し、Buは“CH₃CH₂CH₂CH₂-”を表している。

【0022】①〔鉄エトキシド溶液Fe(OEt)₃の生成〕

FeCl₃をエタノールに溶かし、金属ナトリウムと反応させることによりFe(OEt)₃を生成する。図3に、このFe(OEt)₃の生成処理に用いる反応容器の装置構成を図示する。化学式は次の通りである。

【0023】



このFe(OEt)₃の生成処理は、具体的には、先ず最初に、FeCl₃を18.99gr 秤量して茄管に封入して真空乾燥する。温度は約40度Cである。一方、図3のような四口フラスコ1からなる反応容器を組み立て、窒素ガス500 cc/minを流しながらマントルヒーター5で暖めて反応容器内を乾燥する。

【0024】次に、乾燥したFeCl₃を16.8661gr(0.103983mol)秤量して秤量瓶にとる。続いて、脱水エタノール400ccを500ccメスシリンダーにとり、この脱水エタノールと秤量したFeCl₃とを300ccビーカーで混ぜてから反応容器に入れ、この溶液をプロベラ4で攪拌しながらマントルヒーター5で加熱する。そして、温度が76度Cまで上昇して沸騰状態になったところで還流を行いながら、金属ナトリウムを少しずつ、温度計6を差し込んでいた穴から反応容器に投入していく。ここで、16.8661grのFeCl₃を脱水エタノールと反応させてFe(OEt)₃を作るためには、7.17173 gr(0.31195mol)の金属ナトリウムを投入すればよいのであるが、実際には少し多めに入れた方がよいので例えば7.6964grの金属ナトリウムを投入する。

【0025】この後、約1時間この状態を続け、1時間経過後に、加熱を止めて溶液が室温に戻るまで攪拌を続ける。そして、室温になったら溶液を取り出し、蓋付き遠心分離管に入れて回転速度9000rpmで10分間遠心分離を行い上澄み液を取り出す。これがFe(OEt)₃のエタノール溶液である。このFe(OEt)₃濃度は、キレート滴定法で算出することになる。

【0026】②〔イットリウムブトキシド溶液Y(OBu)₃の生成〕

Y(OBu)₃は、YCl₃からFe(OEt)₃の生成処理と同様の手順で生成することができる。しかし、Fe(OEt)₃のエタノール溶液が作成して一週間もすると自然に分解してしまうような不安定な化合物であるのに対し、Y(OBu)₃のキシレン溶液は一か月経っても安定な化合物のままを維持するので、本発明者は市販のY(OBu)₃のキシレン溶液を使用した。このY(OBu)₃濃度は、重量法で算出することになる。

6

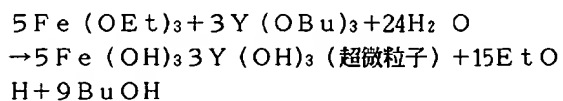
【0027】③〔イットリウムブトキシド溶液Y(OBu)₃のモル濃度の測定〕

このモル濃度の測定処理は、先ず最初に、アルミナルツボ4個(N_o.1,2,3,4)を洗浄して600度Cの炉で3時間焼く。次に、各ルツボに5cc定量ピペット4本で5ccのY(OBu)₃のキシレン溶液を注入し、続いて、脱水キシレンを各々のピペットで各ルツボに入れることで、ピペットの内壁についているY(OBu)₃溶液を残らずルツボに入れる。この後、各ルツボに水を15ccずつ注入して加水分解し、この試料の入ったルツボを試料乾燥用の乾燥器で乾燥させて、乾燥後、800度Cの炉に入れて3時間仮焼してから試料の平均重量を測定することで行う。このようにして、試料をY₂O₃の形に酸化して重量を測定することで、Y(OBu)₃のキシレン溶液の濃度を測定する。

【0028】④〔加水分解〕

①の製造過程で生成されたFe(OEt)₃と、②の製造過程で入手されたY(OBu)₃とを混合して加水分解することで、5Fe(OH)₃3Y(OH)₃の混合超微粒子の2次粒子を生成する。図4に、この混合・加水分解処理に用いる反応容器の装置構成を図示する。化学式は次の通りである。

【0029】



この混合・加水分解処理は、具体的には、先ず最初に、FeとYのモル比が5:3になるように、Fe(OEt)₃とY(OBu)₃とを混合する。例えば、Fe(OEt)₃溶液の濃度が0.306mol/lit、Y(OBu)₃溶液の濃度が0.4386mol/litの場合には、FeとYのモル比が5:3になるべく、340ccのFe(OEt)₃と、142.4ccのY(OBu)₃溶液とを混合するのである。

【0030】次に、この混合液を図4に示すような四口フラスコ1からなる反応容器に入れて、窒素ガスを流しながらマントルヒーター5で加熱していき沸騰点で還流を行う。続いて、この状態でもって、くの字ガラス管12に溜められている加水分解用の水をヒートガン11による熱風で加熱することで水蒸気を発生させて、混合液の中に吹き込んでいくことで加水分解を行う。この加水分解により、アモルファス状態にある5Fe(OH)₃3Y(OH)₃(アモルファス水酸化物)の2次粒子が生成されることになる。

【0031】ここで、単なる水を加える加水分解では、生成されることになるアモルファス水酸化物の1次粒子の粒径が大きなものとなるのに対して、水蒸気を加える加水分解では、後述するように、300Å程度とかなり小さなものとなることが確認された。これから、水蒸気を用いる加水分解により、より粒径の小さな超微粒子膜を持つ磁性超微粒子膜機能素子の製造が可能になる。

【0032】⑤〔5Fe(OH)₃3Y(OH)₃の2次粒子の分離〕

④の製造過程で製造された加水分解物の中に含まれる5Fe(OH)₃3Y(OH)₃の2次粒子を分離する。この分離処理は、生成された加水分解物を回転速度9000rpmで10分間遠心分離を行うことで実行する。なお、超微粒子がこの程度の遠心分離で沈澱するのは、実際には2次粒子として生成されていることにその理由がある。

【0033】⑥〔1次粒子への粉碎〕

⑤の製造過程で生成された5Fe(OH)₃3Y(OH)₃の2次粒子を1次粒子へと粉碎する。この粉碎処理は、先ず最初に、pH11のNaOH水溶液の中に、⑤の製造過程で生成されたアモルファス水酸化物超微粒子の2次粒子を溶かして良く混合することで表面処理（これにより、後工程で行うオレイン酸分子の付着が容易となる）を行い、次に、この表面処理を施した粉末5grをクロシン溶媒100ccに注入し、更に界面活性剤としてオレイン酸を0.7ccを加えて、高速ボールミル又はサンドミルの中に入れて粉碎することで実行する。

【0034】この処理によって、アモルファス水酸化物の2次粒子が粉碎されて、本来の1次粒子となる。一方、アモルファス水酸化物超微粒子の粒径は広く分布しており、1000Å以上の粒子も混在しているが、この処理によって粒径の大きな粒子は沈澱してしまうことから、このコロイド溶液は、粒径が300Å以下のアモルファス水酸化物超微粒子のみを含む溶液となる。

【0035】⑦〔クロシンへの分散〕

⑥の製造過程で生成されたアモルファス水酸化物超微粒子を、磁性流体用溶媒のクロシンに分散させる。この分散処理は、先ず最初に、図5に示すように、⑥の製造過程で生成された混合液を三角フラスコ13に入れてホモジナイザー14で激しく攪拌しつつヒートバス16で加熱し、この攪拌加熱状態にあるときに、28%アンモニア水2ccを水で適当に薄めて注入する。これによって混合液中のオレイン酸がアンモニアと反応してオレイン酸アンモニウム形で溶解するが、ヒートバス16で78度C以上に加熱するとオレイン酸アンモニウムが分解してアンモニアガスが出ていくため、遊離したオレイン酸分子がアモルファス水酸化物超微粒子の表面に吸着することとなる。

【0036】この後、静置すると下層の水の層と上層のクロシンにアモルファス水酸化物超微粒子が分散した層に分かれるから、ピペットで下層の水の層を採るなり、デカンテーションでクロシンの層だけを抽出するなりして二層を分ける。そして、エバポレータで溶媒のクロシンを蒸発させて濃縮していくことで、クロシン溶媒・アモルファス水酸化物超微粒子のコロイド溶液を生成する。

【0037】⑧〔基板への塗布〕

⑦の製造過程で生成されたコロイド溶液を基板となる石

英ガラス板の表面に刷毛等を用いて塗布する。次に、この試料をホットプレート上で加熱して、溶媒のクロシンや界面活性剤を蒸発させる。続いて、この試料を温度が300度C程度の炉に入れて加熱することで、ホットプレートによる加熱では蒸発しなかった成分を蒸発/分解させて試料中から除去する。

【0038】続いて、この試料を炉から取り出して再び⑦の製造過程で生成されたコロイド溶液を塗布し、これをホットプレートで加熱し、300度C程度の炉で加熱することを何回が繰り返していくことで、所望の膜厚を持つアモルファス水酸化物超微粒子の薄膜を石英ガラス基板上に形成する。

【0039】ここで、基板としては、石英ガラス板のような透明のものに限られることなく、不透明のものを用いることもある。また、アモルファス水酸化物超微粒子の基板上への塗布方法としては、図6(a)に示すように、回転体17の上に基板を配置して、この回転体17を回転させながら、上からアモルファス水酸化物超微粒子のコロイド溶液を垂らすことによって、基板上にアモルファス水酸化物超微粒子の均等な膜を形成する方法を採ることも可能である。また、図6(b)に示すように、高温で接着力のなくなる接着剤18を使って基板上に円筒19を配置して、この円筒19内にアモルファス水酸化物超微粒子のコロイド溶液を流して込んで乾燥させ、この後、加熱することで円筒19を取り外していくことで、基板上にアモルファス水酸化物超微粒子の比較的厚い膜を形成する方法を採ることも可能である。

【0040】⑨〔仮焼〕

⑧の製造過程でアモルファス水酸化物超微粒子膜の形成された基板を高温で仮焼することで、このアモルファス状態にある水酸化物粒子を強磁性を示すYIG(Fe₅Y₃O₁₂)粒子に変換する。この仮焼処理は、690度Cから800度Cの間の温度で実行する。

【0041】このようにして、①ないし⑨の製造過程を実行することで本発明に係る磁性超微粒子膜機能素子が製造されるのである。通常のバルクの酸化鉄と酸化イットリウムとを、化学量論的にモル比が鉄とイットリウムで5:3となるように混合し、乳鉢で粉末にして仮焼しても1000度C以上でないとYIGは生成されない。しかるに、上記の製造方法により生成された基板上に塗布される5Fe(OH)₃3Y(OH)₃のコロイド粒子は、粒径がかなり小さいことから、これより低い温度での仮焼でも十分可能であることが推測される。

【0042】本発明者は、示差熱分析法を利用してこの仮焼温度を決定した。この示差熱分析法は、検査試料と標準試料とを同じ雰囲気中で加熱していった、2つの試料の温度差を測定することによって、検査試料がいずれかの温度において発熱/吸熱を起こすか否かを検査することで、検査試料の持つ物性を検査していくという分析法である。本発明者は、検査試料として⑦の製造過程で

生成された $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$ を使い、標準試料としてアルミナ粉末を使って、この示差熱分析法を行った。

【0043】図7に、この分析結果データを図示する。図中、横軸は絶対温度表示の加熱温度、縦軸は2つの試料の温度差を示す熱電対（銅コンスタンタン）の熱起電力差値を表している。ここで、上に凸のピークは検査試料の発熱現象を意味し、下に凸のピークは検査試料の吸熱現象を意味する。この分析結果データから、⑦の製造過程で生成された $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$ は、約690度Cから約800度Cの温度範囲で発熱状態にあることを示している。これは、取りも直さず、この $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$ が、この温度範囲で強磁性を示すYIG粒子に変換されることを表すものである。

【0044】これから、本発明者は、この⑦の製造過程で行う仮焼処理を、690度Cから800度Cの間の温度で実行することにしたのである。すなわち、バルクに比べると200～300度Cも低い仮焼温度でも強磁性を示すYIGへの変換が実現できることになる。なお、これ以上の高温で仮焼を行うことも可能である。

【0045】更に、本発明者は、この加熱処理により得られるYIG粒子の平均粒径を調べるべくX線解析を行った。図8に、この解析結果データを図示する。図中、横軸は回折角度、縦軸は回折X線強度である。このX線解析は、仮焼温度800度Cで、0.1時間の仮焼を施したときに得られるYIG粒子を試料として行った。この解析結果データの示す32.22度(0.2824rad)のピークはYIG結晶の指数(4,2,0)に対応し、このときのピークの半幅値は0.25度(4.36×10⁻³rad)であった。

【0046】X線解析における平均結晶粒径Dと、ピークの角度θと、ピークの半幅値β(rad)との間には、

【0047】

【数1】

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

【0048】という関係がある。ここで、Kは定数で0.9を表し、λはX線の波長で1.542Åを表すものである。この【数1】式に、ピークの角度θの値として32.22度を代入するとともに、ピークの半幅値βの値として4.36×10⁻³radを代入すると、YIG粒子の平均粒径Dの値として330Åが得られた。このように、本発明により製造されることになる磁性超微粒子膜機能素子の持つYIG粒子の粒径は330Å程度という超微粒子となるのである。なお、仮焼前のアモルファス水酸化物の1次粒子を電子顕微鏡写真で解析したところ、90Å程度のアモルファス水酸化物の1次粒子の存在を確認できた。

【0049】次に、このように製造される磁性超微粒子膜機能素子の応用分野について説明する。本発明により製造される磁性超微粒子膜機能素子は、従来の磁気光学

素子と同様の分野に利用できる。

【0050】例えば、大きなファラデー効果と透過率の良さを利用して、光アイソレーターとしての応用がある。図9に、この光アイソレーターとして用いるときの構成例を図示する。図中の20が透明基板を持つ本発明の磁性超微粒子膜機能素子であり、この磁性超微粒子膜機能素子20は、磁石21により印加される磁場に従って、偏光子22により直線偏光された透過光の偏光面を45°回転させて光ディスク23に照射し、この光ディスク23からの反射光の偏光面を更に45°回転させる。これにより、レーザー光源24に戻る光を偏光子22でもって遮断できる光アイソレーターが実現できる。

【0051】図9では、透過型の光アイソレーターを示したが、本発明の磁性超微粒子膜機能素子は反射型の光アイソレーターにも応用できる。このときには、不透明基板を持つ磁性超微粒子膜機能素子を用いることになる。図10に、この反射型の光アイソレーターを図示する。図中の記号は図9のものと同じである。この反射型の光アイソレーターのときには、最初にYIG薄膜を通過するときに22.5°、基板で反射されてYIG薄膜を通過するときに22.5°、光ディスク23から戻ってYIG薄膜を通過するときに22.5°、基板で反射されてYIG薄膜を通過するときに22.5°の合計90°の偏光面の回転で光遮断が実現されることから、YIG薄膜での偏光面の回転角度は22.5°で済む。

【0052】このように、本発明の磁性超微粒子膜機能素子の用いる基板としては透明であってもよいし、不透明であってもよいのであるが、仮焼温度が約700度Cであることから、これに耐えられる材料である必要がある。

【0053】図示実施例について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、実施例では、基板上に一樣に磁性超微粒子膜を形成することで本発明を開示したが、本発明はこれに限られることなく、様々なパターンを持つ磁性超微粒子膜を形成するものであってもよい。また、実施例では、1次粒子に粉碎した磁性超微粒子膜を基板上に形成することで本発明を開示したが、本発明はこれに限られることなく、2次粒子の状態にある磁性超微粒子膜を基板上に形成するものであってもよいのである。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、アルコキシド法を用いて、 $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$ の超微粒子や、 $[5\text{Fe}(\text{OH})_3]\{(3-x-y)\text{Y}(\text{OH})_3\}[x\text{M}(\text{OH})_3][y\text{N}(\text{OH})_3]$ の超微粒子を生成し、これを有機溶媒に安定に分散させ、このコロイド溶液を基板に塗布してから、基板を仮焼することで、強磁性を示す結晶YIG超微粒子（結晶YIG化合物超微粒子）の膜を基板に形成することで、磁性薄膜機能素子又は磁性厚膜機能素子として動作する磁性超微粒子膜

1 1

機能素子を実現するものである。

【0055】これから、簡単な方法により、高価な装置を用いることなく、しかも基板の制限を受けることなく、磁性薄膜機能素子又は磁性厚膜機能素子を提供できるのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の磁性超微粒子膜機能素子の説明図である。

【図2】2次粒子の説明図である。

【図3】反応容器の装置構成図である。

【図4】反応容器の装置構成図である。

1 2

【図5】反応容器の装置構成図である。

【図6】基板への塗布方法の説明図である。

【図7】実験データの説明図である。

【図8】実験データの説明図である。

【図9】本発明の磁性超微粒子膜機能素子の利用例である。

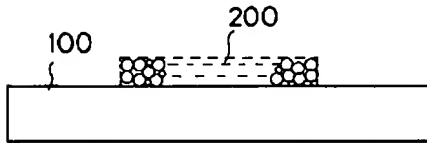
【図10】本発明の磁性超微粒子膜機能素子の利用例である。

【符号の説明】

10 100 基板
200 磁性超微粒子膜

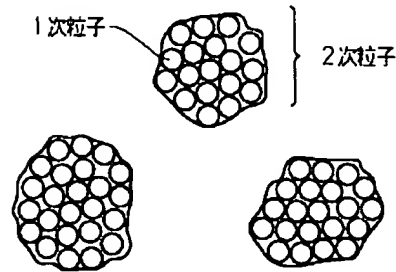
【図1】

本発明の磁性超微粒子膜機能素子の説明図



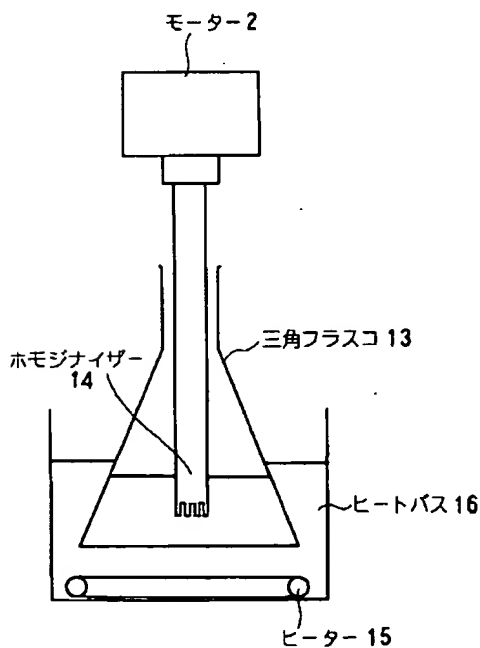
【図2】

2次粒子の説明図



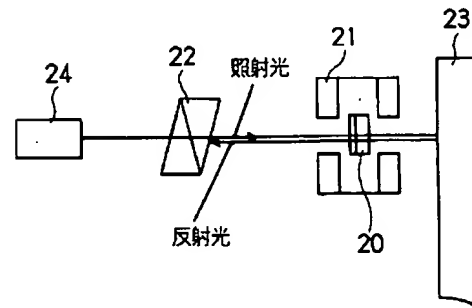
【図5】

反応容器の装置構成図



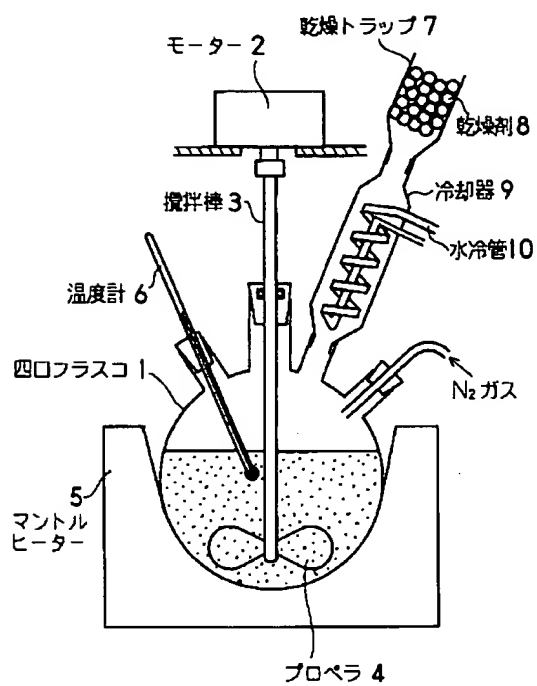
【図9】

本発明の磁性超微粒子膜機能素子の利用例



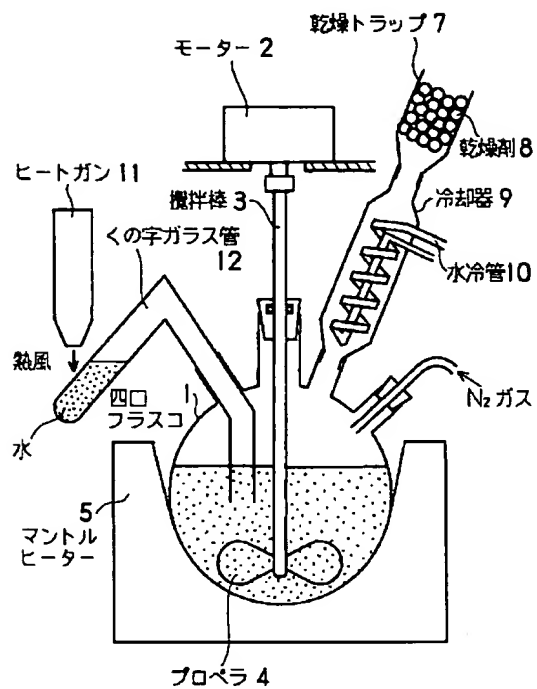
【図3】

反応容器の装置構成図



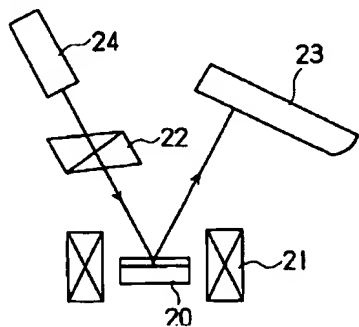
【図4】

反応容器の装置構成図



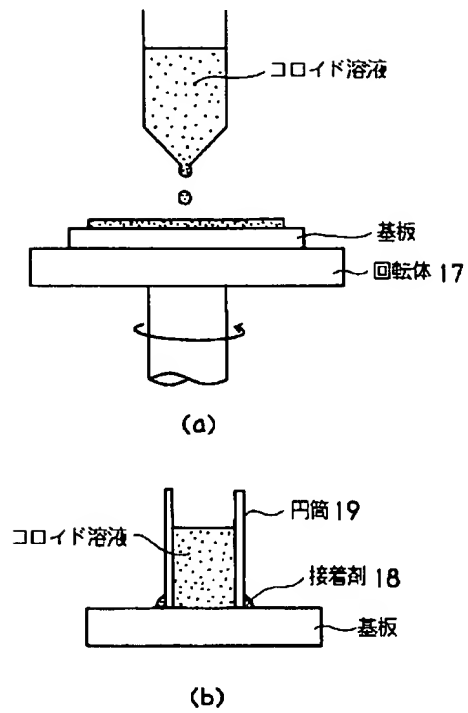
【図10】

本発明の磁性超微粒子膜機能素子の利用例



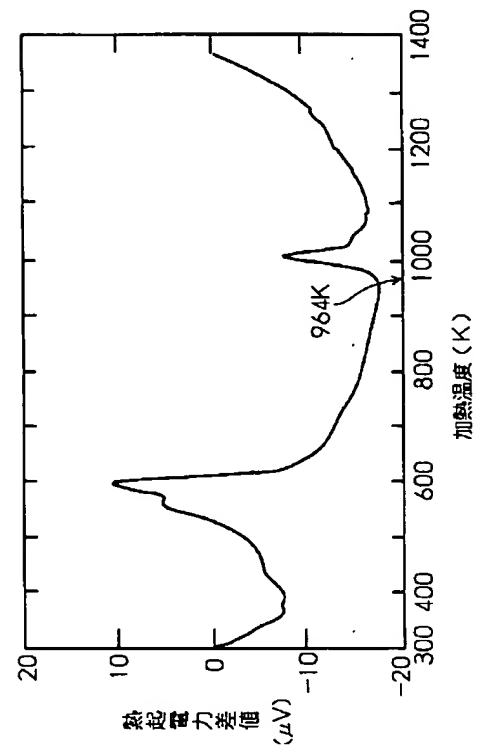
【図6】

基板への塗布方法の説明図



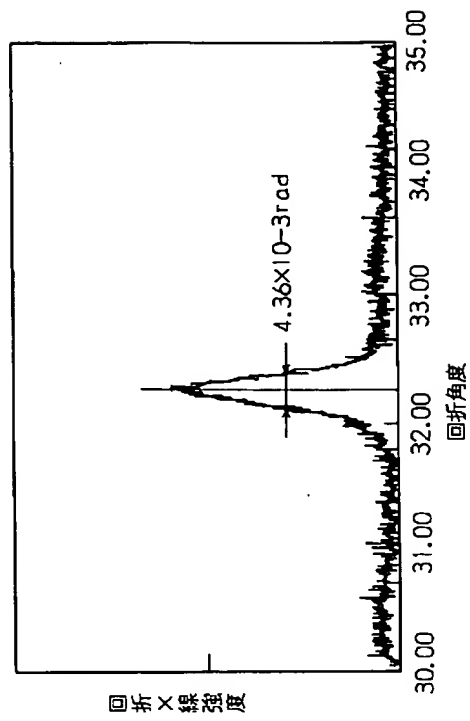
【図7】

実験データの説明図



【図8】

実験データの説明図



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of the magnetic ultrafine particle film functional device which forms a magnetic ultrafine particle film on a substrate, and the magnetic ultrafine particle film functional device for manufacturing it.

[0002] There is a magnetic-thin-film functional device which forms a magnetic thin film on a substrate. This magnetic-thin-film functional device is widely used for the optical isolator, the magnetometric sensor, etc. The need of manufacturing this magnetic-thin-film functional device by the easy method after this is cried for.

[0003]

[Description of the Prior Art] As matter in which ferromagnetism is shown, there is an iron garnet compound called YIG (Fe 5Y3O12).

[0004] In forming the magnetic thin film of this YIG on a substrate conventionally, it has taken the method of cutting a YIG crystal thinly, making it a thin film, and sticking on a substrate. That is, an yttrium raw material and an iron raw material are mixed so that the mole ratio of an yttrium and iron may be set to 3:5, and it melts at the elevated temperature of 1500 degrees C or more, and the seed crystal of YIG is put in into this, and by cooling slowly, the crystal of YIG is grown up and it obtains. And the magnetic-thin-film functional device was generated by cutting this YIG crystal thinly, making it a thin film, and sticking on a substrate.

[0005] Moreover, the method of making a YIG composition element (iron ion / yttrium ion) adhering in sputtering, and growing up a YIG thin film crystal on a GADORIUMU gallium garnet substrate as other conventional technology using a sputtering system may be taken.

[0006]

[Description of the Prior Art] However, when the former conventional technology is followed, a YIG crystal is generated at once, and since the method of slicing this is taken, while there is a trouble of taking time and effort, there is a trouble that thickness of a thin film cannot be made not much thin.

[0007] Moreover, when the latter conventional technology is followed, while there is a trouble that an expensive sputtering system is required, there is a trouble that the kind of substrate will be limited.

[0008] It aims at offer of the manufacture method of the new magnetic ultrafine particle film functional device which this invention is made in view of this situation, and makes a magnetic-thin-film functional device by forming a magnetic ultrafine particle film on a substrate, and its magnetic ultrafine particle film functional device.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to realize the magnetic ultrafine particle film functional device which forms a magnetic ultrafine particle film on a substrate, by the manufacture method of the magnetic ultrafine particle film functional device of this invention By the 1st processing process, when manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of YIG (Fe 5Y3O12), alkoxide Fe(OR) 3 solution of the second iron and alkoxide Y(OR')3 solution of an yttrium are mixed in stoichiometry so that the mole ratio of Fe and Y may be set to 5:3. On the other hand, when manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of the YIG compound (Fe5 Y3-x Mx O12, Fe5 Y3-x-y Mx Ny O12 grade, however M and N are an additive) which adds Bi, Gd, In, and rare earth elements, the alkoxide solution of an additive is mixed in stoichiometry. R and R' expresses alkyl groups, such as an ethyl group and a butyl, here.

[0010] By next, the thing which water is added to the mixed liquor generated by the 1st processing process, and is understood an added water part by the 2nd processing process The secondary particle of the mixed ultrafine particle of the iron hydroxide and yttrium hydroxide in an amorphous state (what the plurality of an original primary particle condensed with intermolecular force as shown in drawing 2), Or the secondary particle of the mixed ultrafine particle of the iron hydroxide and yttrium hydroxide in an amorphous state, and an additive hydroxide is generated.

[0011] namely, when manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of YIG 5 --

Fe(s)(OR)3+3Y(OR')3+24H2 O --> 5Fe(OH)33Y(OH)3(ultrafine particle)+15ROH+ -- on the other hand 9 R'OH For example, when manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of Fe5 Y3-x-y Mx Ny O12 5Fe(s) (OR) 3+ Y (3-x-y) (OR') 3+xM(OR'')3+yN () [OR'''] three -- + -- 24 -- H -- two -- O -- --> -- [-- five -- Fe -- (-- OH --) -- three --] -- [(3-x-y) -- Y -- (-- OH --) -- three --] -- [-- xM -- (-- OH --) -- three --] -- [-- yN -- (-- OH --) -- three --] (ultrafine particle) -- + -- 15 -- ROH -- + -- three (3-x-y) -- R'OH -- + -- three R'' and R''' Like an alkyl group, it is what water is added to the mixed

liquor generated by the 1st processing process, and causes hydrolysis, and the secondary particle of the mixed ultrafine particle of the hydroxide in an amorphous state is made.

[0012] When it processed having only added water, having heated the mixed liquor generated by the 1st processing process rather than it performed hydrolysis in the boil state in this 2nd processing process, and stirring violently so that it might hydrolyze by pouring in a steam, it was checked by this invention person that a mixed ultrafine particle with the primary particle of a smaller particle size can be obtained.

[0013] Then, the 3rd processing process extracts the secondary particle of the mixed ultrafine particle generated by the 2nd processing process by extracting the hydrolyzate generated by the 2nd processing process by centrifugal separation etc.

* NOTICES * □d by the use of this translation. □. So the translation may not reflect the original precisely. □ine□□g□he secondary particle of the mixed ultrafine particle extracted by the 3rd processing process, and grinding it to a primary particle by the 4th processing process, using a ball mill, a sand mill, etc. Thus, in the front face of the primary particle generated, it will distribute stably in an organic solvent because a surfactant molecule adheres. In addition, it is desirable at this time to make a surfactant molecule adhere to a primary particle front face completely using well-known Calah Farrar's method.

[0015] Then, the colloidal solution generated by the 4th processing process is applied to a substrate by the 5th processing process. As it said that this method of application was applied using the brush etc., or was applied using a spinner, it is possible to follow various methods.

[0016] Then, the magnetic ultrafine particle film functional device of the YIG/YIG compound in which ferromagnetism is shown is manufactured by carrying out temporary quenching of the substrate to which the colloidal solution was applied by the 5th processing process by the 6th processing process. namely, when manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of YIG By carrying out temporary quenching, $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$ on the substrate applied by the 5th processing process When forming on a substrate the YIG ultrafine particle film in which ferromagnetism is shown and, manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of $\text{Fe}_5\text{Y}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_{12}$ on the other hand the -- five -- a processing process -- applying -- having had -- a substrate -- a top -- [-- five -- Fe -- (-- OH --) -- three --] -- [(3-x-y) -- Y -- (-- OH --) -- three --] -- [-- xM -- (-- OH --) -- three --] -- [-- yN (OH) -- three --] By carrying out temporary quenching, the YIG compound ultrafine particle film in which ferromagnetism is shown is formed on a substrate.

[0017] The iron oxide and yttrium oxide of the usual bulk are mixed so that a mole ratio may be set to 5:3 by iron and the yttrium in stoichiometry, and YIG is not generated, unless it is 1000 degrees C or more, even if it carries out and carries out temporary quenching to powder with a mortar. However, when carrying out temporary quenching of the colloidal solution applied on the substrate by the 5th processing process, since the particle size of the particle for temporary quenching is very small, a possible enough thing is guessed also by temporary quenching in low temperature from this. According to the place which this invention persons examined, it is actually 690. A degree C to 800 It became clear that the YIG ultrafine particle film in which ferromagnetism is shown also by temporary quenching of the temperature between degrees C is generated.

[0018]

[Function] As shown in drawing 1 by the manufacture method of the magnetic ultrafine particle film functional device concerning this invention, the magnetic ultrafine particle film 200 constituted with the film of YIG or a YIG compound will be formed on the transparent or opaque substrate 100.

[0019] Thus, moreover, the magnetic ultrafine particle film functional device which operates as a magnetic-thin-film functional device or a magnetic thick-film functional device can be realized by the easy method by following this invention, without imposing a limit on the kind of substrate 100, without using expensive equipment.

[0020]

[Example] Hereafter, according to an example, this invention is explained in detail. having mentioned above -- as -- this invention -- **** -- iron -- an alkoxide -- a solution -- an yttrium -- an alkoxide -- a solution -- mixed liquor -- adding water -- a part -- understanding -- things -- amorphous -- a state -- it is -- five -- Fe(s) -- (-- OH --) -- 33 -- Y -- (-- OH --) -- three (an amorphous hydroxide may be called hereafter) -- a colloidal particle -- ** -- carrying out -- the colloidal solution -- generating -- it -- a substrate -- applying -- temporary quenching -- carrying out

[0021] Next, according to the example which uses the yttrium butoxide solution $\text{Y}(\text{OBu})_3$ as the iron ethoxide solution $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ and an yttrium alkoxide solution as an iron alkoxide solution, the manufacture method of the magnetic ultrafine particle film functional device concerning this invention is explained in detail in order of the manufacture process (**-**). Here, Et expresses "CH₃ CH₂-" and is Bu. "CH₃ CH₂ CH₂ CH₂-" is expressed.

[0022] ** [Generation of the iron ethoxide solution $\text{Fe}(\text{OEt})_3$]

FeCl_3 It melts to ethanol and $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ is generated by making it react with metallic sodium. The equipment configuration of the reaction container used for this generation processing of $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ at drawing 3 is illustrated. The chemical formula is as follows.

[0023]

$\text{FeCl}_3 + 3 \text{EtOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OEt})_3 + 3\text{HCl}$ $3\text{HCl} + 3 \text{Na} \rightarrow 3\text{NaCl} + (3/2) \text{H}_2$ -- this generation processing of $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ -- concrete -- first -- the beginning -- FeCl_3 18.99gr(s) Weighing capacity is carried out, and a vacuum drying is enclosed and carried out to ****. Temperature is about 40 degrees C. Assembling the reaction container which consists of a four-lot flask 1 like drawing 3 on the other hand, and passing nitrogen gas 500 cc/min, it warms by the mantle heater 5 and the inside of a reaction container is dried.

[0024] Next, dry FeCl_3 16.8661gr(s) (0.103983 mols) weighing capacity is carried out, and it takes to a weighing bottle. Then, dehydration ethanol 400cc 500 cc FeCl_3 which carried out weighing capacity to this dehydration ethanol for the

measuring cylinder 300 cc It heats by the mantle heater 5, putting into a reaction container and agitating this solution with a propeller 4, after mixing with a beaker. And metallic sodium is invested little by little in the reaction container from the hole which had inserted the thermometer 6, flowing back in the place where temperature rose to 76 degrees C at, and changed into the boil state. Here, it is 16.8661 gr. FeCl_3 Although what is necessary is just to invest the metallic sodium of 7.17173 gr (0.31195 mols) in order to make it react with dehydration ethanol and to make $\text{Fe}(\text{OEt})_3$, since it is better to put in actual somewhat more mostly, the metallic sodium of 7.6964gr(s) is invested.

[0025] Then, this state is continued for about 1 hour, and churning is continued until it stops heating and a solution returns to a room temperature after 1-hour progress. And if it becomes a room temperature, a solution will be taken out, and it puts into a centrifuge tube with a lid, and is rotational-speed 9000rpm. At-long-intervals heart separation is performed for 10 minutes, and a supernatant is taken out. This is the ethanol solution of $\text{Fe}(\text{OEt})_3$. This $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ concentration will be computed by chelatometry.

[0026] ** [Generation of the yttrium butoxide solution $\text{Y}(\text{OBu})_3$]

$\text{Y}(\text{OBu})_3$ is YCl_3 . It is generable with the same procedure as generation processing of a shell $\text{Fe}(\text{OEt})_3$. However, since the xylene solution of $\text{Y}(\text{OBu})_3$ maintained as [of a stable compound] to being the unstable compound which is disassembled automatically even if it passed for one month when the ethanol solution of $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ created and having been carried out also for one week, this invention person used the commercial xylene solution of $\text{Y}(\text{OBu})_3$. This $\text{Y}(\text{OBu})_3$ concentration will be computed by the weight method.

[0027] ** [Measurement of the mol concentration of the yttrium butoxide solution $\text{Y}(\text{OBu})_3$]

First, measurement processing of this mol concentration washes four alumina crucibles (No.1, 2, 3, 4), and is 600. It burns at the furnace of a degree C for 3 hours. Next, $\text{Y}(\text{OBu})_3$ solution currently attached to the wall of a pipet is all put into a crucible by pouring the five cc xylene solution of $\text{Y}(\text{OBu})_3$ into each crucible with four five cc fixed quantity pipets, then putting a dehydration xylene into each crucible with each pipet. Then, it pours 15 cc of water into each crucible at a time, and understands an added water part, the crucible containing this sample is dried with the oven for sample dryness, and it is after dryness and 800. After putting into the furnace of a degree C and carrying out temporary quenching for 3 hours, it carries out by measuring the average weight of a sample. Thus, it is a sample Y_2O_3 By oxidizing in a form and measuring a weight, the concentration of the xylene solution of $\text{Y}(\text{OBu})_3$ is measured.

[0028] ** [Hydrolysis]

** Generate the secondary particle of the mixed ultrafine particle of $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$ by mixing $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ generated in manufacture process, and $\text{Y}(\text{OBu})_3$ which came to hand in the manufacture process of **, and understanding an added water part. The equipment configuration of the reaction container used for this mixture / hydrolysis processing at drawing 4 is illustrated. The chemical formula is as follows.

[0029]

$5\text{Fe}(\text{s})(\text{OEt})_3 + 3\text{Y}(\text{OBu})_3 + 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3(\text{ultrafine particle}) + 15\text{EtOH} + \dots$ the mole ratio of Fe and Y seems, as for this mixture / hydrolysis processing, to specifically be first set to 5:3 to the beginning 9 BuOH -- ** -- $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ and $\text{Y}(\text{OBu})_3$ are mixed for example, the concentration of $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ solution -- the concentration of 0.306 mol/lit and $\text{Y}(\text{OBu})_3$ solution -- 0.4386 mol/lit it is -- a case -- the mole ratio of Fe and Y -- 5:3 -- if possible -- 340 cc $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ and 142.4 cc $\text{Y}(\text{OBu})_3$ solution is mixed.

[0030] Next, putting into the reaction container which consists of a four-lot flask 1 as shows this mixed liquor to drawing 4, and pouring nitrogen gas, it heats by the mantle heater 5 and flows back by the boiling point. Then, it has in this state, a steam is generated by heating the water for hydrolysis currently filled in the character glass tube 12 of ** by the hot blast by the heat gun 11, and it hydrolyzes by blowing in into mixed liquor. The secondary particle of $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$ (amorphous hydroxide) in an amorphous state will be generated by this hydrolysis.

[0031] Here, by hydrolysis which adds mere water, to the particle size of the primary particle of the amorphous hydroxide which will be generated becoming big, by the hydrolysis which adds a steam, the 300 ** grade, the quite small thing, and the bird clapper were checked so that it might mention later. After this, manufacture of a magnetic ultrafine particle film functional device with an ultrafine particle film with a more small particle size is attained by hydrolysis using a steam.

[0032] ** [Separation of the secondary particle of $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$]

** manufacture -- process -- manufacturing -- having had -- a hydrolyzate -- inside -- containing -- having -- five -- $\text{Fe}(\text{s})$ -- (-- OH --) -- 33 -- Y -- (-- OH --) -- three -- two -- order -- a particle -- dissociating. This separation processing is rotational-speed 9000rpm about the generated hydrolyzate. It performs by performing at-long-intervals heart separation for 10 minutes. In addition, it is [the] reasonable in being generated as a secondary particle that an ultrafine particle precipitates by centrifugal separation of this level in fact.

[0033] ** [Trituration to a primary particle]

** Grind the secondary particle of $5\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Y}(\text{OH})_3$ generated in manufacture process to a primary particle. This trituration processing is surface treatment (thereby) by first melting the secondary particle of the amorphous hydroxide ultrafine particle generated in the manufacture process of ** in the NaOH solution of pH 11, and mixing. the adhesion of an oleic acid molecule performed at a back process is easy -- becoming -- powder 5gr which carried out, next performed this surface treatment -- 100 cc of kerosine solvents It pours in. Furthermore, it is 0.7 cc about oleic acid as a surfactant. In addition, it performs by putting in into a high-speed ball mill or a sand mill, and grinding.

[0034] The secondary particle of an amorphous hydroxide is ground by this processing, and it becomes an original primary particle by it. On the other hand, although the particle size of an amorphous hydroxide ultrafine particle is distributed widely

and the particle 1000A or more is also intermingled, since the particle with a big particle size precipitates by this processing, this colloidal solution turns into a solution with which particle size contains only the amorphous hydroxide ultrafine particle below 300 **.

[0035] ** [Distribution to kerosine]

** Make the kerosine of the solvent for magnetic fluids distribute the amorphous hydroxide ultrafine particle generated in manufacture process. As shown in drawing 5, when it heats by heat bus 16 and is in this stirring heating state first, this distributed processing putting the mixed liquor generated in the manufacture process of ** into Erlenmeyer flask 13, and stirring it violently with a homogenizer 14, two cc of 28% aqueous ammonia is thinned suitably with water, and it pours it in. Although the oleic acid in mixed liquor reacts with ammonia and dissolves in the form of oleic acid ammonium by this, since oleic acid ammonium will decompose and ammonia gas will go away if it heats at 78 degrees C or more by heat bus 16, the oleic acid molecule which separated will stick to the front face of an amorphous hydroxide ultrafine particle.

[0036] Then, it carries out, as soon as it takes the layer of the water of a lower layer [a pipet] and extracts only the layer of kerosine by the decantation, since it will be divided into the layer of lower layer water, and the layer which the amorphous hydroxide ultrafine particle distributed in the upper kerosine, if it puts, and a bilayer is divided. And the colloidal solution of a kerosine solvent and an amorphous hydroxide ultrafine particle is generated by evaporating the kerosine of a solvent and CLAIMS□ing by the evaporator.

[0037] ** [Application to a substrate]

** Use and apply the brush etc. to the front face of the quartz-glass board which turns into a substrate in the colloidal solution generated in manufacture process. Next, this sample is heated on a hot plate and kerosine and the surfactant of a solvent are evaporated. Then, temperature is this sample 300 By putting into the furnace which is a degree C grade, and heating, by heating by the hot plate, the component which did not evaporate is made to evaporate / decompose and it removes out of a sample.

[0038] Then, the colloidal solution which took out this sample from the furnace and was again generated in the manufacture process of ** is applied, this is heated with a hot plate, and it is 300. The thin film of an amorphous hydroxide ultrafine particle with desired thickness is formed on a quartz-glass substrate because how many times repeats heating at the furnace about degree C.

[0039] Here, an opaque thing may be used, without being restricted to a transparent thing like a quartz-glass board as a substrate. Moreover, it is also possible by hanging down the colloidal solution of an amorphous hydroxide ultrafine particle from a top to take the method of forming the equal film of an amorphous hydroxide ultrafine particle on a substrate, arranging a substrate on body of revolution 17, and rotating this body of revolution 17 as the method of application to the substrate top of an amorphous hydroxide ultrafine particle, as shown in drawing 6 (a). Moreover, a cylinder 19 is arranged on a substrate using the adhesives 18 that of adhesive strength lost at an elevated temperature as shown in drawing 6 (b), in this cylinder 19, the colloidal solution of an amorphous hydroxide ultrafine particle is passed, and is been [the colloidal solution / it] crowded and dried, and it is also possible to take the method of forming the comparatively thick film of an amorphous hydroxide ultrafine particle on a substrate by removing a cylinder 19 by heating after this.

[0040] ** [Temporary quenching]

** Change the hydroxide particle in this amorphous state into the YIG (Fe 5Y3O12) particle which shows ferromagnetism by carrying out temporary quenching of the substrate in which the amorphous hydroxide ultrafine particle film was formed in manufacture process at an elevated temperature. This temporary quenching treatment is 690. A degree C to 800 It performs at the temperature between degrees C.

[0041] Thus, the magnetic ultrafine particle film functional device which starts this invention by performing manufacture process of ** or ** is manufactured. The iron oxide and yttrium oxide of the usual bulk are mixed so that a mole ratio may be CLAIMS□5:3 by iron and the yttrium in stoichiometry, and YIG is not generated, unless it is 1000 degrees C or more, even if carries out and carries out temporary quenching to powder with a mortar. however -- the above -- manufacture -- a method -- generating -- having had -- a substrate -- a top -- applying -- having -- five -- Fe(s) -- (-- OH --) -- 33 -- Y -- (-- OH --) -- three -- a colloidal particle -- particle size -- rather -- being small -- things -- from -- this -- a low -- temperature -- temporary quenching -- **** -- enough -- being possible -- things -- guessing -- having .

[0042] this invention person determined this temporary-quenching temperature using the differential-thermal-analysis method. This differential-thermal-analysis method is an analysis method of inspecting the physical properties in which it is inspecting and an inspection sample has whether an inspection sample causing generation of heat/endothermic in one of temperature, by heating an inspection sample and a standard sample in the same atmosphere, and measuring the temperature gradient of two samples. this invention -- a person -- inspection -- a sample -- ***** -- ** -- manufacture -- process -- generating -- having had -- five -- Fe(s) -- (-- OH --) -- 33 -- Y -- (-- OH --) -- three -- using -- as a standard sample -- alumina powder -- using -- this differential-thermal-analysis method -- having carried out .

[0043] This analysis result data is illustrated to drawing 7. The thermoelectromotive force difference value [temperature / heating / of an absolute-temperature display] of the thermocouple (copper constantan) in which a horizontal axis is shown among drawing and which a vertical axis shows the temperature gradient of two samples is expressed. Here, a convex peak means the exothermic phenomenon of an inspection sample, and a convex peak means the endothermic phenomenon of an inspection sample. 5Fe(s)(OH)33Y (OH) generated in the manufacture process of ** from this analysis result data -- three -- about 690 A degree C to about 800 It is shown that it is in the febrile state by the temperature requirement of a degree C. this -- also taking -- it does not correct but these 5Fe(OH)33Y(OH)3 mean being changed into the YIG particle which shows

ferromagnetism by this temperature requirement

[0044] A future and this invention person is the temporary quenching treatment performed in the manufacture process of this ** 690 A degree C to 800 It decided to perform at the temperature between degrees C. That is, compared with bulk, it is 200-300. Conversion to YIG which shows ferromagnetism also at low temporary-quenching temperature can realize a degree C. In addition, it is also possible to perform temporary quenching at the elevated temperature beyond this.

[0045] Furthermore, this invention person performed X-ray analysis to investigate the mean particle diameter of the YIG particle obtained by this **** processing. This analysis result data is illustrated to drawing 8. A diffraction angle and the vertical axis of a horizontal axis are diffraction X-ray intensity among drawing. This X-ray analysis is the temporary-quenching temperature 800. It is a degree C and is 0.1. The YIG particle obtained when temporary quenching of time is performed was performed as a sample. 32.22 which this analysis result data shows Degree (0.2824 rads) The peak corresponded to the index (4, 2, 0) of a YIG crystal, and the half-width value of the peak at this time was 0.25 degrees (4.36x10 to 3 rad).

[0046] The angle theta of the diameter D of average crystal grain, and a peak and the half-width value beta of a peak (rad) in X-ray analysis In between, it is [0047].

[Equation 1]

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

[0048] There is a relation to say. Here, K is 0.9 at a constant. It expresses and lambda expresses 1.542 ** with the wavelength of an X-ray. To this [several 1] formula, it is 32.22 as a value of the angle theta of a peak. While substituting a degree, it is 4.36x10 to 3 rad as a value of the half-width value beta of a peak. Substitution obtained 330 ** as a mean-particle-diameter D value of a YIG particle. Thus, the particle size of the YIG particle which the magnetic ultrafine particle film functional device which will be manufactured by this invention has serves as an ultrafine particle called a 330 ** grade. In addition, when the primary particle of the amorphous hydroxide before temporary quenching was analyzed by the electron microscope photograph, existence of the primary particle of an about 90A amorphous hydroxide has been checked.

[0049] Next, the applicable field of the magnetic ultrafine particle film functional device manufactured in this way is explained. The magnetic ultrafine particle film functional device manufactured by this invention can be used for the same field as the conventional magneto-optics element.

[0050] For example, there is application as an optical isolator using the goodness of the big Faraday effect and permeability. The example of composition when using for drawing 9 as this optical isolator is illustrated. 20 in drawing is the magnetic ultrafine particle film functional device of this invention with a transparent substrate, and according to the magnetic field impressed with a magnet 21, 45 degrees of plane of polarization of the transmitted light by which the linearly polarized light was carried out with the polarizer 22 are rotated, and this magnetic ultrafine particle film functional device 20 irradiates an optical disk 23, and rotates 45 more degrees of plane of polarization of the reflected light from this optical disk 23. The optical isolator which can have and intercept by this the light which returns to a laser light source 24 with a polarizer 22 is realizable.

[0051] In drawing 9, although the penetrated type optical isolator was shown, the magnetic ultrafine particle film functional device of this invention is applicable also to a reflected type optical isolator. At this time, a magnetic ultrafine particle film functional device with an opaque substrate will be used. A this reflection type optical isolator is illustrated to drawing 10. The sign in drawing is the same as the thing of drawing 9. When passing a YIG thin film first, at the time of a this reflection type optical isolator 22.5 degrees, When returning from 22.5 degrees and an optical disk 23 when it is reflected by the substrate and a YIG thin film is passed, and passing a YIG thin film, 22.5 degrees, Since optical interception is realized by total of 22.5-degree rotatory polarization [90-degree] when it is reflected by the substrate and a YIG thin film is passed, the rotatory polarization angle in a YIG thin film can be managed with 22.5 degrees.

[0052] Thus, although it may be transparent as a substrate which the magnetic ultrafine particle film functional device of this invention uses and may be opaque, temporary-quenching temperature is about 700. Since it is a degree C, it is necessary to be the material which can bear this.

[0053] Although the illustration example was explained, this invention is not limited to this. For example, in the example, although this invention was indicated by forming a magnetic ultrafine particle film uniformly on a substrate, this invention may form a magnetic ultrafine particle film with various patterns, without being restricted to this. Moreover, in the example, although this invention was indicated by forming on a substrate the magnetic ultrafine particle film ground to the primary particle, this invention may form the magnetic ultrafine particle film in the state of a secondary particle on a substrate, without being restricted to this.

[0054]

[Effect of the Invention] According to this invention, the alkoxide method is used as explained above. The ultrafine particle of $5\text{Fe}(\text{OH})33\text{Y}(\text{OH})3$, [-- five -- Fe -- (-- OH --) -- three --] -- [(3-x-y) -- Y -- (-- OH --) -- three --] -- [-- xM -- (-- OH --) -- three --] -- [-- yN (OH) -- three --] After generating an ultrafine particle, making an organic solvent distribute this stably and applying this colloidal solution to a substrate, a substrate by carrying out temporary quenching By forming in a substrate the film of a crystal YIG ultrafine particle (crystal YIG compound ultrafine particle) in which ferromagnetism is shown, the magnetic ultrafine particle film functional device which operates as a magnetic-thin-film functional device or a magnetic thick-film functional device is realized.

[0055] After this, a magnetic-thin-film functional device or a magnetic thick-film functional device can be offered by the easy method, without moreover receiving a limit of a substrate, without using expensive equipment.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The magnetic ultrafine particle film functional device characterized by forming the ultrafine particle film in which ferromagnetism is shown on a transparent or opaque substrate.

[Claim 2] The magnetic ultrafine particle film functional device characterized by forming the ultrafine particle film of the YIG compound which consists of adding the ultrafine particle film of YIG (Fe 5Y3O12) on a transparent or opaque substrate, and adding one or more of Bi, Gd, In, or rare earth elements to YIG.

[Claim 3] The manufacture method of the magnetic ultrafine particle film functional device for manufacturing a magnetic ultrafine particle film functional device according to claim 2 characterized by providing the following The 1st processing process which mixes an iron alkoxide and an yttrium alkoxide in stoichiometry in manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of YIG, and, on the other hand, mixes an iron alkoxide, an yttrium alkoxide, and an additive alkoxide in stoichiometry in manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of a YIG compound The 2nd processing process which generates the secondary particle of the mixed ultrafine particle of an iron hydroxide and an yttrium hydroxide by understanding the mixed liquor generated by the 1st processing process an added water part in manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of YIG, and, on the other hand, generates the secondary particle of the mixed ultrafine particle of an iron hydroxide, an yttrium hydroxide, and an additive hydroxide in manufacturing the magnetic ultrafine particle film functional device of a YIG compound The 3rd processing process which extracts the secondary particle generated by the 2nd processing process By grinding making the mixed liquor of a solvent and a surfactant distribute the secondary particle extracted by the 3rd processing process The 4th processing process which generates the colloidal solution by which the primary particle of the above-mentioned mixed ultrafine particle was distributed by this solvent, the 5th processing process which applies to a substrate the colloidal solution generated by the 4th processing process, and the 6th processing process which carries out temporary quenching of the substrate processed by the 5th processing process

[Claim 4] The manufacture method of the magnetic ultrafine particle film functional device characterized by processing in the manufacture method of a magnetic ultrafine particle film functional device according to claim 3, heating mixed liquor by the 2nd processing process so that a steam may be added and hydrolysis may be performed.

[Claim 5] It sets to the manufacture method of a magnetic ultrafine particle film functional device according to claim 3 or 4, and is 690 at the 6th processing process. A degree C to 800 The manufacture method of the magnetic ultrafine particle film functional device characterized by processing so that temporary quenching may be performed at the temperature between degrees C.

[Translation done.]